



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**EXAMES RESIDUOGRÁFICOS PARA A
IDENTIFICAÇÃO DO AUTOR DE DISPARO COM
ARMA DE FOGO**

Laila Monize de Oliveira Santos

**Belo Horizonte - MG
2011**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**EXAMES RESIDUOGRÁFICOS PARA A
IDENTIFICAÇÃO DO AUTOR DE DISPARO COM
ARMA DE FOGO**

Laila Monize de Oliveira Santos

Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG como
parte das exigências da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Ildefonso Binatti

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ildefonso Binatti

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia

Dr. Washington Xavier de Paula

Monografia apresentada em 27 de junho de 2011

**Belo Horizonte - MG
2011**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força em todos os momentos do curso.

Aos professores do CEFET-MG pelos ensinamentos e palavras de apoio durante o andamento do curso, dentro e fora das salas de aula.

Em especial ao Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia que sempre me apoiou e me incentivou nos momentos em que precisei.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ildelfonso Binatti que colaborou para a elaboração da monografia de forma única e essencial.

Ao Dr. Washington Xavier de Paula pelos ensinamentos e enorme contribuição no trabalho.

Aos meus pais, irmãos e amigos que estiveram sempre presentes e me ajudando a caminhar.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>
BKA	<i>Bundeskriminalamt</i>
CBC	Companhia Brasileira de Cartuchos
CDR	<i>Cartridge Discharge Residues</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FBI	<i>Federal Bureau of Investigation</i>
FDR	<i>Firearms Discharge Residues</i>
GATE	Grupo de Ações Táticas Especiais
GSR	<i>Gunshot Residues</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SIM	Sistema de Informações sobre Mortalidade
SINARM	Sistema Nacional de Armas

LISTA DE FIGURAS

	pg.
Figura 1 - Mortalidade em conflitos armados no mundo	01
Figura 2 - Partes e componentes de uma arma de fogo – revólver	04
Figura 3 – Composição de um cartucho de fogo central	04
Figura 4 - Fórmula estrutural da azida de chumbo	06
Figura 5 - Fórmula estrutural do mercúrio fulminante	06
Figura 6 - Fórmula estrutural da nitrocelulose	07
Figura 7 - Fórmula estrutural da nitroglicerina	07
Figura 8 - Fórmula estrutural do estifinato de chumbo (2,4,6-trinitroresorcinato de chumbo)	08
Figura 9 - Fórmula estrutural do tetrazeno	08
Figura 10 - Fórmula estrutural da 2-nitrodifenilamina	08
Figura 11 - Fórmula estrutural do 1,3-dimetil-1,3-difenilureia (metil centralite)	09
Figura 12 – Fórmula estrutural do 1,3-dietil-1,3-difenilureia (etil centralite)	09
Figura 13 - Fórmula estrutural do resorcinol	09
Figura 14 - Fórmula estrutural do triacetato de glicerol	10
Figura 15 - Fórmula estrutural dos derivados de ftalato	10
Figura 16 - Composição de uma espoleta do tipo Boxer	10
Figura 17 - Área de maior deposição de partículas com a utilização de metralhadora, revólveres e pistolas	12
Figura 18 - Área de maior deposição de partículas com a utilização de fuzil ou escopeta	13
Figura 19 - Regiões de maior concentração de GSR nas mãos	15
Figura 20 - Fórmula estrutural da N,N-difenilbendizina	18
Figura 21 - Fórmula estrutural da difenilamina	18
Figura 22 - Reação entre ácido sulfúrico e nitrato	19
Figura 23 – Mecanismo de formação dos íons nitrônio	19
Figura 24 – Mecanismo presente no Processo de Iturrioz	19
Figura 25 – Mecanismo envolvido no Teste de Griess	21
Figura 26 – Reação de formação do rodizonato de chumbo	22
Figura 27 – Fórmula estrutural do diazol	24
Figura 28 - Esquema de funcionamento do espectrômetro de absorção atômica	25
Figura 29 – Swab	26
Figura 30 - Esquema de funcionamento de um espectrômetro de massas (ICP-MS)	27
Figura 31 - Esquema de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura	29
Figura 32 - <i>Stubs</i> utilizados para coleta de GSR	30
Figura 33 - Princípio de formação de raios-X a partir da interação dos elétrons na amostra	31

SUMÁRIO

	pg.
1. INTRODUÇÃO	01
2. DESENVOLVIMENTO	03
2.1. Armas e Munições	03
2.2. Resíduos provenientes do disparo	11
2.3. Exames Residuográficos	15
2.3.1. Processo de Iturrioz	17
2.3.2. Teste de Griess	20
2.3.3. Teste do Rodizonato de Sódio	21
2.3.4. Espectrometria de Absorção Atômica	24
2.3.5. Espectrometria de Massas	26
2.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3. CONCLUSÕES	33
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

1. INTRODUÇÃO

A disseminação da violência é uma das maiores preocupações da sociedade. O grande número de armas de fogo em circulação no país e a utilização desses instrumentos de forma descontrolada são os principais fatores para o aumento da mortalidade e dos crimes (REIS *et al*, 2005).

Uma comparação entre o número de mortes causadas por armas de fogo e diversos conflitos armados do mundo nos fornece informações alarmantes, conforme Figura 1.

PAÍS / CONFLITO	NATUREZA DO CONFLITO	PERÍODO	ANOS DE DURAÇÃO	N. DE MORTES	MORTOS / ANO
Brasil	Mortes por armas de fogo	1993-2003	10	325.551	32.555
Chechênia/ Rússia	Movimento emancipatório/étnico	1994-1996	2	50.000	25.000
Etiópia – Eritreia	Disputa territorial	1998-2000	2	50.000	25.000
Guatemala	Guerra civil	1970-1994	24	400.000	16.667
Argélia	Guerra civil	1992-1999	7	70.000	10.000
Guerra do Golfo	Disputa territorial	1990-1991	1	10.000	10.000
El Salvador	Guerra civil	1980-1992	12	80.000	6.667
Armênia – Azerbaijão	Disputa territorial	1988-1994	6	30.000	5.000
Nicarágua	Guerra civil	1972-1979	7	30.000	4.286
Timor Leste	Independência	1974-2000	26	100.000	3.846
Curdistão	Disputa territorial/ movimento emancipatório	1961-2000	39	120.000	3.076
Angola	Independência	1961-1974	13	39.000	3.000

**Figura 1 – Mortalidade em conflitos armados no mundo.
FONTE: WAISELFISZ (2005) modificado.**

A relação de mortes por ano no Brasil envolvendo armas de fogo é superior aos dados relacionados às guerras civis ou disputas que são conhecidos pelo elevado número de homicídios (WAISELFISZ, 2005).

Entre os jovens, o aumento da mortalidade tem relação direta com os homicídios, especialmente nos grandes centros urbanos. E ainda, conforme

estudos na cidade de Belo Horizonte (MG), pode-se afirmar que grande parte de tais homicídios estão relacionados ao uso de drogas (BEATO FILHO *et al*, 2001, WAISELFISZ, 2005).

Segundo informações coletadas pelo Sistema Nacional de Armas (SINARM) até setembro de 2010, existiam cerca de 16 milhões de armas de fogo em circulação no Brasil, sendo 8,4 milhões legais (52,4%) e 7,6 milhões ilegais (47,6%) (SINARM, 2011).

Em dados anteriores, referentes ao período de 1999 a 2008, o Sistema de Informações sobre Mortalidade (SIM) registrou 478.369 mortes por homicídio no Brasil, dos quais 332.795 foram praticados com a utilização de armas de fogo, o que equivale a 69,7% dos casos (SIM, 2011).

A partir de tais números, torna-se cada vez mais importante revelar ou comprovar a autoria de disparos com armas de fogo. Por meio de perícias criminais e testes realizados em laboratórios, a química forense fornece condições para que crimes sejam solucionados.

Assim, o presente trabalho visa esclarecer a importância de exames residuográficos para identificação e confirmação de suspeitas envolvendo disparos de arma de fogo e os avanços nas técnicas utilizadas durante uma perícia policial, suas vantagens e limitações. Além de fornecer conhecimentos básicos e importantes ocorridos no momento do disparo.

O trabalho em estudo utiliza uma metodologia conceitual e teórica, com a realização de pesquisa bibliográfica baseada em conhecimentos teóricos publicados em livros, revistas, monografias e artigos científicos.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Armas e Munições

Num nevunto dia qualquer, perdido já no tempo, talvez há muitos milhões de anos, um de nossos ancestrais fez a grande descoberta de sua vida: apanhando mecanicamente um pedaço caído de um galho de árvore, uma pedra ou osso de animal para defender-se de um ataque, ao brandi-lo constatou, entre estarecido e embevecido, que já possuía um grande poder de ataque. Com aquele objeto podia ferir seus antagonistas e até matá-los, e aquilo dava-lhe confiança, emprestava-lhe poder, tornava-o, certamente, poderoso e superior (TORRES SOBRINHO, 1991 p. 03).

Armas são definidas, segundo o Decreto nº 3.665, de 20 de novembro de 2000, como instrumentos, substâncias ou mecanismos que tem por objetivo causar dano a seres vivos ou coisas, sendo capaz de aumentar a capacidade de ataque ou defesa. Segundo Brasil (2000) e Campo (2008), podem ser classificadas em:

- Arma branca: instrumento cortante ou perfurante, normalmente munido de ponta;
- Arma de pressão: arma que utiliza gases comprimidos para arremesso do projétil, produzindo tais gases no momento do disparo ou mantendo-os previamente armazenados em um reservatório;
- Arma de fogo: instrumento que utiliza o poder de expansão dos gases gerados pela combustão de um propelente para impulsionar um projétil.

Segundo o Decreto, as armas de fogo normalmente estão associadas a um cano que tem a função de fornecer condições necessárias para que a combustão do propelente seja mais eficaz (BRASIL, 2000).

Quando o cano das armas possui raias em seu interior, o projétil assume movimento de rotação, helicoidal, o que lhe confere maior estabilidade no ar, permitindo acertar o alvo com maior precisão. O fato do projétil apresentar um diâmetro de base superior ao do cano da arma é outro fator que auxilia o movimento de rotação (PEDROZA, 2003).

As partes características de um revólver, exemplo típico de arma de fogo, são mostradas na Figura 2 para que os componentes citados durante o trabalho possam ser claramente reconhecidos.

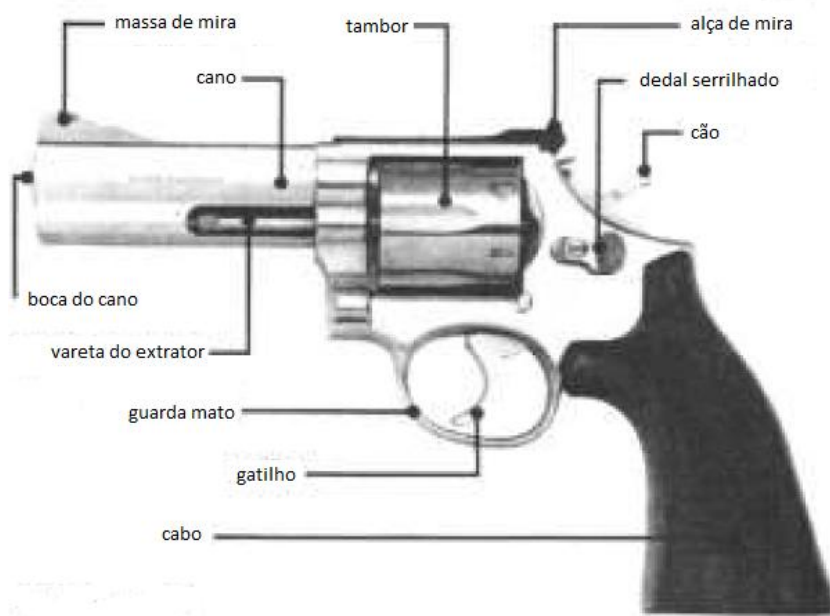


Figura 2 - Partes e componentes de um revólver.

Fonte: CLUBE ORION DE TIRO ASSOCIAÇÃO DESPORTIVA (2011).

Segundo Sato (2003) cartucho de munição de arma de fogo é composto pelo projétil, conhecido como "bala", e elementos capazes de gerar condições necessárias para ocorrência de um disparo com arma de fogo, que são, normalmente, estojo, propelente ou pólvora e espoleta (Figura 3).



Figura 3 - Composição de um cartucho de fogo central.

Fonte: CLUBE DE TIRO BARRA BONITA (2011).

A classificação de um cartucho é feita segundo o sistema envolvido na deflagração instalado na base do estojo: a) sistema de percussão lateral ou fogo circular, onde a mistura iniciadora é colocada diretamente no aro do cartucho; b) sistema de percussão central ou fogo central, que inclui a presença de espoleta como elemento fundamental para sistema de ignição e são preferencialmente utilizados devido à vantagem de serem recarregáveis (CAMPOS, 1998).

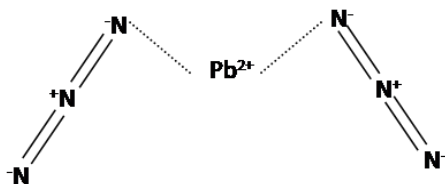
O projétil é normalmente confeccionado de chumbo, em razão da fácil obtenção do metal, pequeno grau de dureza e baixo custo. Porém, pode ser confeccionado com a adição de estanho ou antimônio, que faz com que haja a formação de uma liga metálica com maior dureza e ponto de fusão um pouco mais elevado, aproximadamente 400°C (ao invés de 327°C do metal chumbo puro) e conseqüentemente, melhores condições para sua utilização (CAMPOS, 1998; LUCENA, 2009).

O estojo é a unidade responsável por conter o projétil, a pólvora e a espoleta. É normalmente composto de latão (70% de cobre e 30% de zinco). Esta liga tem a vantagem de não enferrujar e ser facilmente trabalhada e moldada nos processos de fabricação. Além disso, tem a propriedade de expandir-se em razão da elevada pressão e temperatura a qual é submetida durante os disparos. Tal propriedade impede que os gases provenientes da combustão da pólvora escapem. O estojo recupera as suas características originais após a queda da pressão, o que possibilita sua recarga (CAMPOS, 1998).

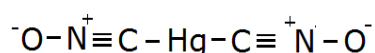
As pólvoras são misturas ou compostos químicos sólidos que queimam produzindo grande quantidade de gases. Podem inflamar-se sem a necessidade de captar oxigênio do exterior, pois já possuem oxidantes em sua composição (ARAÚJO, 2007; CAMPOS, 1998).

São também denominadas propelentes, já que queimam com velocidade controlada e não detonam como os explosivos, liberam quantidade de gás suficiente para produzir trabalho mecânico, possuem sensibilidade adequada ao choque, baixa produção de resíduos e boa estabilidade química. Tais características garantem o armazenamento e manipulação de forma segura. O tipo e a quantidade do referido material em uma munição depende do tipo e do tamanho da espoleta (ARAÚJO, 2007).

Anteriormente, as munições continham azida de chumbo, Figura 4, e mercúrio fulminante, Figura 5, na composição das misturas iniciadoras (CHEMEXPER, 2010; MURAY, 2001).



**Figura 4 - Fórmula estrutural da azida de chumbo.
FONTE: CAMEO CHEMICALS (2011).**



**Figura 5 - Fórmula estrutural do mercúrio fulminante.
FONTE: CAMEO CHEMICALS (2011).**

Porém, o mercúrio fulminante é um composto que se decompõe com o tempo, perdendo eficiência dentro de um ou dois anos de armazenamento devido à liberação de mercúrio. Tal elemento era capaz de atacar o latão constituinte do estojo, transmitindo o efeito corrosivo para o cano da arma. Além disso, a intensidade das chamas produzidas por estes compostos era baixa e a quantidade de material utilizada para garantir a pressão adequada para impulsionar o projétil deveria ser elevada (CAMPOS, 1998; MURAY, 2001).

Esses compostos foram substituídos pela pólvora negra, constituída por 75% de salitre (nitrato de potássio), 13 % de carvão vegetal e 12 % de enxofre. A partir de 1845, surgiram as denominadas pólvoras químicas, tendo como ingrediente ativo a nitrocelulose, que possui sua estrutura química apresentada na Figura 6 (CHEMELLO, 2007).

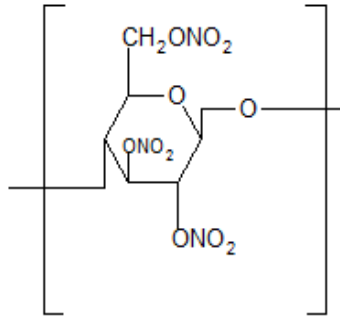


Figura 6 - Fórmula estrutural da nitrocelulose.
FONTE: MURAY (2001) modificado.

Segundo a Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC), existem duas composições comuns para a pólvora química. A pólvora de base simples, fabricada a base de nitrocelulose gera menos calor durante a queima e aumenta a durabilidade da arma. E a pólvora de base dupla, fabricada com nitrocelulose e nitroglicerina, estrutura química apresentada na Figura 7, que possui maior conteúdo energético (CBC, 2010).

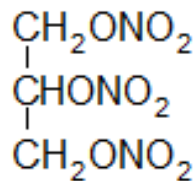


Figura 7 - Fórmula estrutural da nitroglicerina.
FONTE: MURAY (2001) modificado.

Atualmente, a composição dos cartuchos, até mesmo fabricados pela CBC, apresentam misturas iniciadoras à base de estifinato de chumbo (Figura 8), nitrato de bário como combustível, trissulfeto de antimônio (SbS₃) como agente oxidante. Tetrazeno (Figura 9) e alumínio podem estar presentes como elementos de grande reatividade química e capazes de fornecer condições necessárias para a continuidade da combustão, gerando maior vivacidade na chama (CBC, 2011; CHEMELLO, 2007).

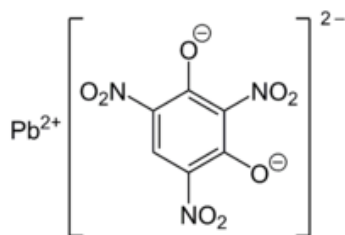


Figura 8 - Fórmula estrutural do estifinato de chumbo (2,4,6-trinitroresorcinato de chumbo).
FONTE: GUIDE CHEM (2010).

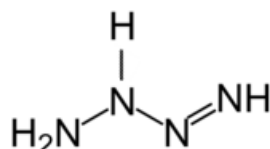


Figura 9 - Fórmula estrutural do tetrazeno.
FONTE: CHEMEXPER (2011).

Outros agentes oxidantes encontrados são: peróxido de bário (BaO_2), nitrato de chumbo II e peróxido de chumbo (PbO_2).

Os combustíveis também podem apresentar-se como silicato de cálcio (CaSiO_3), silicato de chumbo, silicato de alumínio e tiocianato de potássio (KSCN) (MURAY, 2001).

Além destes elementos explosivos principais, existe ainda uma série de aditivos que podem atuar como estabilizantes, plastificantes, lubrificantes e componentes antidesgaste. Os estabilizantes são adicionados com o intuito de assegurar que as características físicas e químicas sejam mantidas com o passar do tempo, os mais comuns são: difenilamina e compostos obtidos como produtos principais da reação desse composto com óxido nítrico, como 2-nitrodifenilamina (Figura 10), compostos derivados de uréia conhecidos como centralites, mostrados na Figura 11 e 12 e resorcinol Figura 13 (ARAÚJO, 2007; CHEMEXPER, 2010).

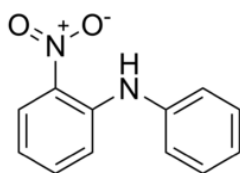


Figura 10 - Fórmula estrutural da 2-nitrodifenilamina.
FONTE: GUIDE CHEM (2010).

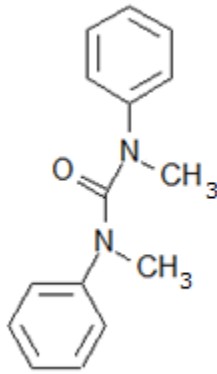


Figura 11 - Fórmula estrutural do 1,3-dimetil-1,3-difenilureia (metil centralite).
FONTE: GUIDE CHEM (2010).

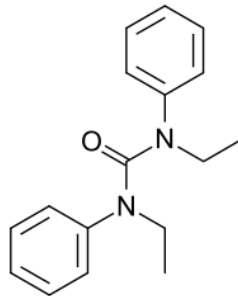


Figura 12 - Fórmula estrutural do 1,3-dietil-1,3-difenilureia (etil centralite).
FONTE: GUIDE CHEM (2010).

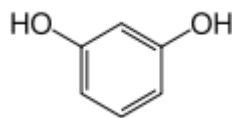


Figura 13 - Fórmula estrutural do resorcinol.
FONTE: GUIDE CHEM (2010).

Plastificantes são misturados com os componentes do propelente para fornecer maior resistência e flexibilidade para os grãos em pó presentes. Os mais utilizados são triacetato de glicerol (Figura 14) e derivados de ftalato, como dimetil ftalato dietil ftalato e dibutil ftalato (Figura 15).

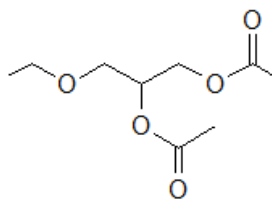


Figura 14 - Fórmula estrutural do triacetato de glicerol.
FONTE: GUIDE CHEM (2010).

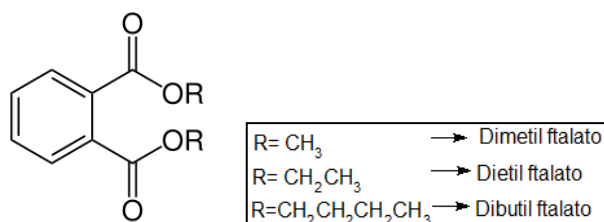


Figura 15 - Fórmula estrutural dos derivados de ftalato.
FONTE: GUIDE CHEM (2010).

Os compostos presentes na forma de pó também podem ser revestidos com grafite, componente antidesgaste que reduz o atrito proveniente da fricção dos grãos, diminuindo o acúmulo de cargas e favorecendo o escoamento da pólvora. Lubrificantes de superfície são adicionados para melhorar o fluxo do pó durante a fabricação da munição (MURAY, 2001).

A espoleta é normalmente constituída por um recipiente ou copo, uma lâmina de papel especial conhecida como disco de obturação e de uma bigorna (Figura 16).

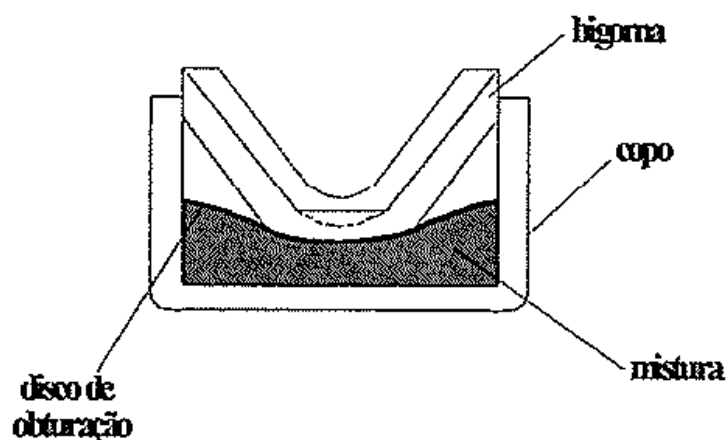


Figura16 - Composição de uma espoleta do tipo Boxer.
FONTE: CAMPOS (1998).

O copo é sempre metálico, de espessura e dureza adequadas, onde é colocada uma quantidade de mistura iniciadora. Já o disco de obturação tem a finalidade de permitir a correta compressão e posicionamento da mistura iniciadora no fundo do copo, sendo a bigorna responsável por comprimir a mistura iniciadora contra o copo no momento do tiro (CAMPOS, 1998). Ao acionar o gatilho, há um impacto que faz com que a espoleta seja detonada, esmagada pela força do pino de disparo de uma arma de fogo, conhecido popularmente como cão. Isso leva a um aumento de temperatura e conseqüentemente a ignição da mistura iniciadora e, como o calor é capaz de atravessar os orifícios existentes no fundo da espoleta, tem início a combustão do propelente, que ocorre em dez milésimos de segundo (CHEMELLO, 2007).

Com a energia liberada na combustão da pólvora, o projétil é acelerado dentro do cano da arma. A quantidade de gás gerada faz com que a pressão interna aumente e o projétil seja empurrado para frente, adquirindo uma velocidade de até 300 m/s (LUCENA, 2009).

2.2. Resíduos provenientes do disparo

Quando uma arma de fogo é disparada, além do projétil, uma variedade de vapores e material particulado é projetada no espaço. Estes produtos podem ser coletivamente referidos como resíduos de tiro ou *Gunshot Residue* (GSR), resíduos de descarga do cartucho ou *Cartridge Discharge Residues* (CDR) e também como resíduos de arma de fogo ou *Firearms Discharge Residues* (FDR) (DALBY, 2010; MURAY, 2001).

O termo adotado no trabalho será resíduos de tiro, GSR, devido à maior familiaridade com os peritos criminais brasileiros e maior número de publicações internacionais envolvendo tal nomenclatura.

Estes resíduos são utilizados em criminalística a fim de estimar a distância de um disparo, identificar buracos deixados pelo projétil e certificar que um suspeito foi autor do disparo. A análise da distância em que ocorreu um disparo depende da quantidade GSR depositada sobre diversos materiais amostrados (CECCHETTO, 2011; SATO, 2003).

Já as análises que identificam um autor do disparo envolvendo os resíduos de tiro envolvem a coleta de material particulado diretamente das mãos de um suspeito (MURAY, 2001)

Após um disparo, parte desses resíduos permanece dentro do cano do revólver, ao redor do tambor e da câmara de percussão da própria arma. Porém, o restante é projetado para fora, atingindo mãos, braços, antebraço, cabelos e roupas do atirador, além de se espalharem pela cena do crime (CHEMELLO, 2007).

A área de concentração das partículas depende da arma utilizada e da forma que é empunhada pelo atirador. Com a utilização de revólveres, pistolas e armas automáticas, a área de maior deposição das partículas sólidas acontece nas mãos, conforme ilustra a Figura 17.

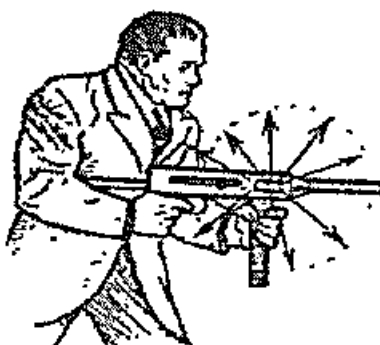


Figura 17 - Área de maior deposição de partículas com a utilização de metralhadora, revólveres e pistolas.

FONTE: RABELO (1995) citado por CAMPOS (1998).

Já em ocasiões em que armas como fuzis e escopetas são utilizados, o rosto, orelhas e os cabelos do atirador também podem ser alvo de concentração de tais partículas (Figura 18) (ABEL, 2005; CAMPOS, 1998; SCHWOEBLE, 2000).

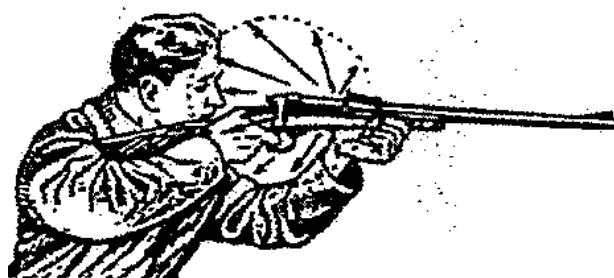


Figura 18 - Área de maior deposição de partículas com a utilização de fuzil ou escopeta.

FONTE: RABELO (1995) citado por CAMPOS (1998).

De acordo com Schwoeble (2000), o vestuário pode ser avaliado mesmo se as mãos do atirador estiverem sido limpas ou decorrido um período prolongado entre o momento do disparo e da coleta. Além disso, objetos que estão nas proximidades da GSR podem proporcionar evidências valiosas nas imediações da descarga, podendo ajudar a determinar onde um tiroteio realizou-se.

A composição dos resíduos é bastante variada. Estão presentes resíduos sólidos metálicos, provenientes da detonação da mistura iniciadora, da pólvora ou mesmo oriundo do atrito e fragmentação dos projéteis disparados. Entre os produtos gasosos podemos destacar monóxido e dióxido de carbono, vapor d'água, óxidos de nitrogênio e outros. Materiais presentes na superfície interior do cano da arma, como é o caso dos resíduos oleosos, também podem ser encontrados. Além da presença de elementos como cobre e zinco presente na composição do estojo e níquel oriundo da composição de alguns projéteis. Silício e cálcio presentes nos combustíveis na forma de silicato de cálcio, enxofre e potássio constituintes da pólvora negra são frequentemente associados aos resíduos. Já o elemento químico ferro normalmente está ausente ou apresenta-se como fruto de contaminações (GAROFANO *et al*, 1999; MURAY, 2001; REIS, 2005).

Segundo Oliveira (2006), pode-se destacar ainda resíduos de uma imensa variedade de compostos inorgânicos tais como nitrito, nitrato e cátions de metais.

Os resíduos de tiro resultantes da queima da pólvora são formados em condições específicas de temperatura e pressão, fazendo com que adquiram características morfológicas específicas. Porém, algumas destas partículas podem assumir formatos irregulares devido à fusão entre elas ou até mesmo devido à formação de uma camada de chumbo que recobre o interior do cano da arma (SCHWOEBLE, 2000).

Para se definir um resíduo como oriundo de disparo de arma de fogo, tal partícula deve ser composta por chumbo, bário e antimônio. Caso contrário, não se pode assegurar que seja resíduo de disparo de arma de fogo. Em termos internacionais, considera-se que tanto a composição química como a morfologia dos resíduos sejam características únicas, exclusivas e determinantes. No momento do disparo, o resfriamento na saída do cano da arma gera condições que permitem diferenciar as partículas GSR de partículas geradas a partir de fontes naturais. Geralmente, as primeiras apresentam formato esférico e diâmetro variando entre 1-10 micrômetros. Porém, algumas propriedades citadas podem variar dependendo do tipo de arma empregada e do calibre da mesma (LENHARO, 2005).

Quando ocorre a queima da pólvora, a temperatura pode chegar à 2500°C, ultrapassando dentro de poucos milissegundos os pontos de vaporização de chumbo (1620 °C), bário (1140 °C) e antimônio (1380 °C) (DALBY, 2010).

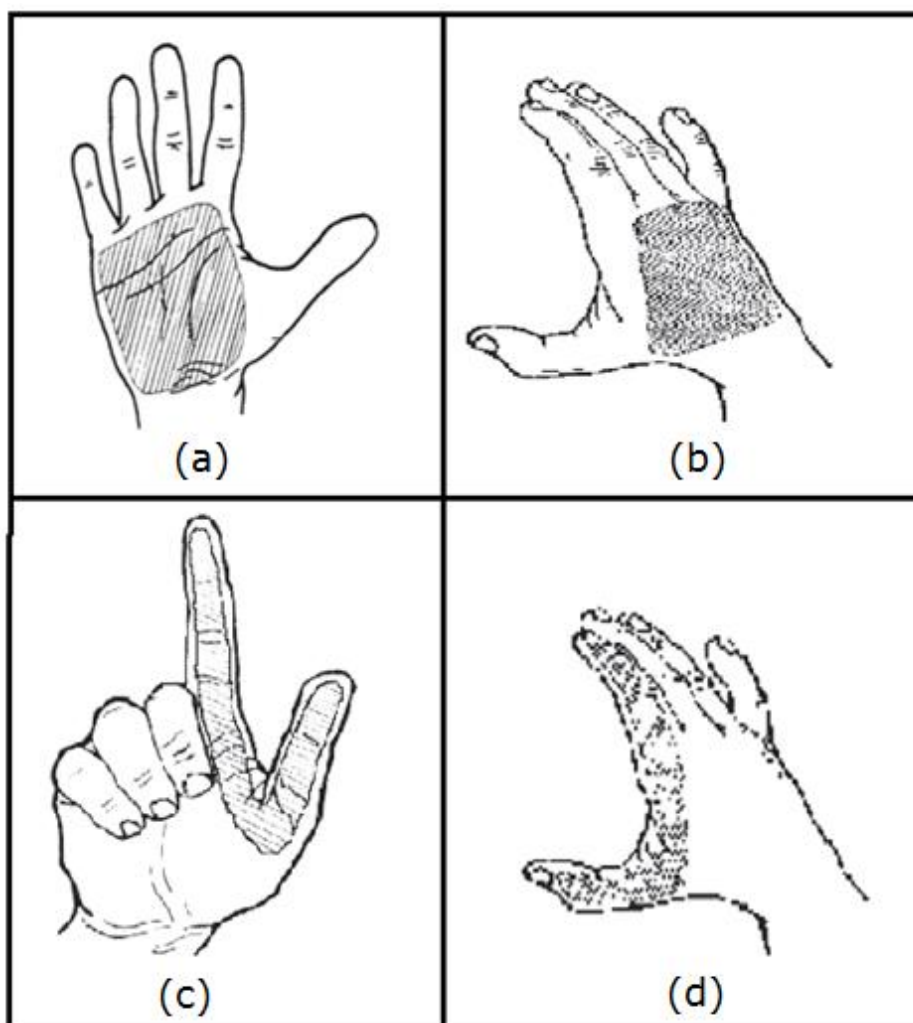
Por meio de estudos relacionados à morfologia de partículas provenientes da descarga de uma arma pode-se concluir que revólveres produzem um número maior de partículas esféricas do que pistolas. Tal fato se deve à lacuna existente entre o cano do revólver e o tambor, de onde escapam resíduos com facilidade. O tamanho médio das partículas é diretamente proporcional ao calibre, que leva em conta o diâmetro do cano da arma e comprimentos diferenciados dos cartuchos (CHEMELLO, 2007; MURAY, 2001; PEDROZA, 2003).

Salienta-se que a quantidade de resíduos coletada depende das condições ambientais, tipo de arma, número de tiros disparados e do cuidado e eficiência durante a amostragem realizada pelos peritos (SCHWOEBLE, 2000; TRIMPE, 2006).

2.3. EXAMES RESIDUOGRÁFICOS

Para a realização de um exame residuográfico, recomenda-se que a coleta das amostras seja feita o quanto antes. O laboratório do *Federal Bureau of Investigation* (FBI) recomenda que o prazo entre o disparo e a coleta não exceda 5 horas (TRIMPE, 2006).

Segundo Reis (2004), a coleta de amostras deve ser feita nas mãos de um suspeito, abrangendo quatro regiões principais, onde a concentração de GSR costuma ser mais elevada (Figura 19):



Figuras 19 – Área de concentração de GSR nas mãos a) palma b) dorso c) pinça-palmar dos dedos polegar e indicador d) pinça-dorsal dos dedos polegar e indicador. FONTE: REIS (2004).

Quando o exame é realizado em um suspeito, há uma probabilidade associada aos disparos que permite verificar se o suspeito está envolvido com exposição primária, evento onde há transferência direta dos resíduos da arma de fogo para as mãos de um indivíduo. Pode ocorrer ainda uma transferência secundária, que compreende situações em que o suspeito adquire partículas indiretamente. Essa probabilidade é calculada com base em procedimentos experimentais, onde as condições do disparo são simuladas. Na análise de cada caso, deve-se levar em conta o tempo entre o disparo e a coleta de amostras, o tipo de munição e a arma utilizada (BIEDERMANN *et al*, 2011).

Em um simpósio patrocinado pelo FBI em 2005, realizado em Virgínia nos Estados Unidos, cerca de 40 cientistas examinadores de GSR concordaram que o cartucho e a arma de fogo utilizados devem ser mantidos afastados do kit de amostragem, da área de amostragem e da área do laboratório onde são realizadas as análises dos resíduos para evitar contaminação (TRIMPE, 2006).

Existe ainda a possibilidade de contaminação das mãos de uma pessoa com resíduos de arma de fogo presentes em ambientes contaminados como, por exemplo, no banco traseiro de um veículo da polícia, escritórios ou salas contaminadas. Embora esta contaminação seja baixa, ela não pode ser desconsiderada (BIEDERMANN, 2011; TRIMPE, 2006).

Em comparação com técnicas internacionais, nos laboratórios do *Bundeskriminalamt* (BKA), órgão responsável pelos assuntos policiais na Alemanha, a coleta das evidências nas mãos de um suspeito atirador é realizada por uma equipe de campo especializada e treinada, e não por cientistas, pesquisadores ou policiais. Isso faz com que a coleta das evidências seja feita de uma forma padronizada e reduz a probabilidade de contaminação (NIEMÖHNER, 2005).

As partículas devem ser sempre consideradas e estudadas em grupo e não individualmente. Um fator importante antes do início da análise consiste em entrevistar o suspeito no momento da amostragem e coletar as informações sobre sua profissão e atividades de lazer, para que o perito saiba da probabilidade de encontrar os componentes e fique mais atento à morfologia das partículas. Mecânicos, eletricista de automóveis, vendedores

de baterias para carros, borracheiros, pintores, soldadores e fabricantes de fogos de artifício podem estar expostos a partículas de compostos de bário, chumbo e antimônio e, em alguns casos, torna-se difícil distinguir a morfologia das partículas, embora elas se apresentem com formato mais irregular, esferas mais achatadas e aparência escamosa (GAROFANO *et al*, 1999).

Estudos realizados por alguns peritos criminais federais brasileiros constataram que materiais utilizados nas pastilhas de freios normalmente possuem chumbo, sulfeto de antimônio e sulfato de bário em diversas concentrações. Com isso, durante o processo de frenagem, o atrito entre as pastilhas e o disco de freio faz com que a temperatura se eleve até 600 °C ou mesmo 1200 °C, liberando partículas com características e composição semelhante à GSR (MARTINY *et al*, 2005).

Vários métodos de amostragem e análise foram desenvolvidos com o intuito de detectar resíduos provenientes de disparo com arma de fogo, sendo os principais: processo de Iturrioz, teste de Griess, teste do rodizonato de sódio, Espectrometria de Massas e Microscopia Eletrônica de Varredura.

2.3.1 Processo de Iturrioz

O processo de Iturrioz é conhecido popularmente como prova de parafina, teste da luva de parafina, teste cutâneo de nitrato, teste dermo nitrato, teste da difenilamina ou *dermonitratest*. Foi o primeiro teste utilizado na detecção de GSR, desenvolvido por Gonçalo Iturrioz em 1914 e aperfeiçoado por Teodoro González, por quem foi apresentado nos Estados Unidos em 1933, e tem como intuito a análise de nitratos e nitritos nas mãos de um atirador, provenientes principalmente da nitroglicerina, nitrocelulose e nitrato de bário. A amostragem é realizada principalmente nas pregas interdigitais, palma e dorso das mãos (CAMPOS, 1998).

Este teste baseia-se na obtenção de um molde fabricado de parafina quente colocado em contato com as mãos do suspeito. O emprego da parafina deve-se ao fato de apresentar baixo ponto de fusão, aproximadamente 40°C, ser uma substância inerte e de tonalidade clara, o que facilita na obtenção de um molde para vestígios (CAMPOS, 1998).

Esse material tem por finalidade coletar as partículas GSR presentes para posterior análise, onde o molde já endurecido é pulverizado com "Reagente de Lunge", uma solução de 0,25% (m/v) de N,N-difenilbenzidina (Figura 20), em ácido sulfúrico concentrado.

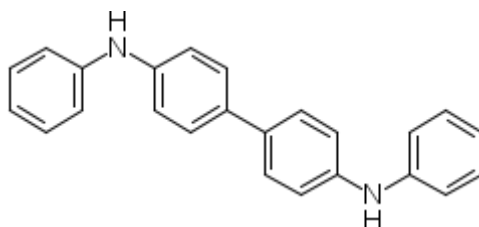


Figura 20 - Fórmula estrutural da N,N-difenilbenzidina.
FONTE: CHEMEXPER (2011).

Em seguida adiciona-se difenilamina (Figura 21) e, caso ocorra reação química, surge uma coloração azul na solução, resultante da presença de nitro-compostos derivados do propelente que não foram queimados ou queimaram parcialmente (REIS *et al*, 2005).

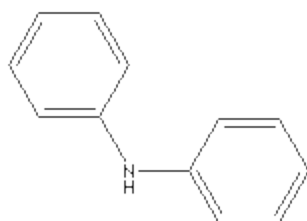


Figura 21 - Fórmula estrutural da difenilamina.
FONTE: CHEMEXPER (2011).

A difenilamina é uma substância incolor ou fracamente amarelada utilizada frequentemente como indicador em volumetria. Pode sofrer oxidação pelo HNO_3 em presença de H_2SO_4 , onde a coloração da solução torna-se azul (MORITA, 1972).

A difenilbenzidina acrescentada à amostra de parafina pulverizada tem o intuito de auxiliar a mudança de coloração na solução, já que a quantidade de nitrato e nitrito nos GSR é baixa. Sem o acréscimo de pequena quantidade dessa substância a faixa de viragem do indicador pode não ser alcançada (REIS *et al*, 2005).

Primeiramente ocorre a reação entre o ácido sulfúrico com nitratos (NO_3^-) ou nitritos (NO_2^-), segundo a Figura 22.



Figura 22 - Reação entre ácido sulfúrico e nitrato.

Em seguinte, ocorre a formação de íons nitrônio (NO_2^+), como detalhado na Figura 23.

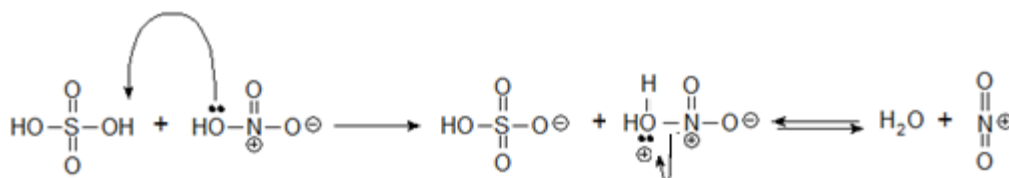


Figura 23 – Mecanismo de formação dos íons nitrônio.

O anel aromático presente na difenilamina ataca os íons nitrônio presentes em solução (Figura 24), fazendo com que a difenilamina seja oxidada e dimerizada em difenilbenzidina por meio de reação radicalar. Assim, com o aumento do número de conjugações, a difenilbenzidina emite radiação na faixa do visível e a solução adquire coloração azul (CAMPOS, 1998; ROMOLO, 2001).

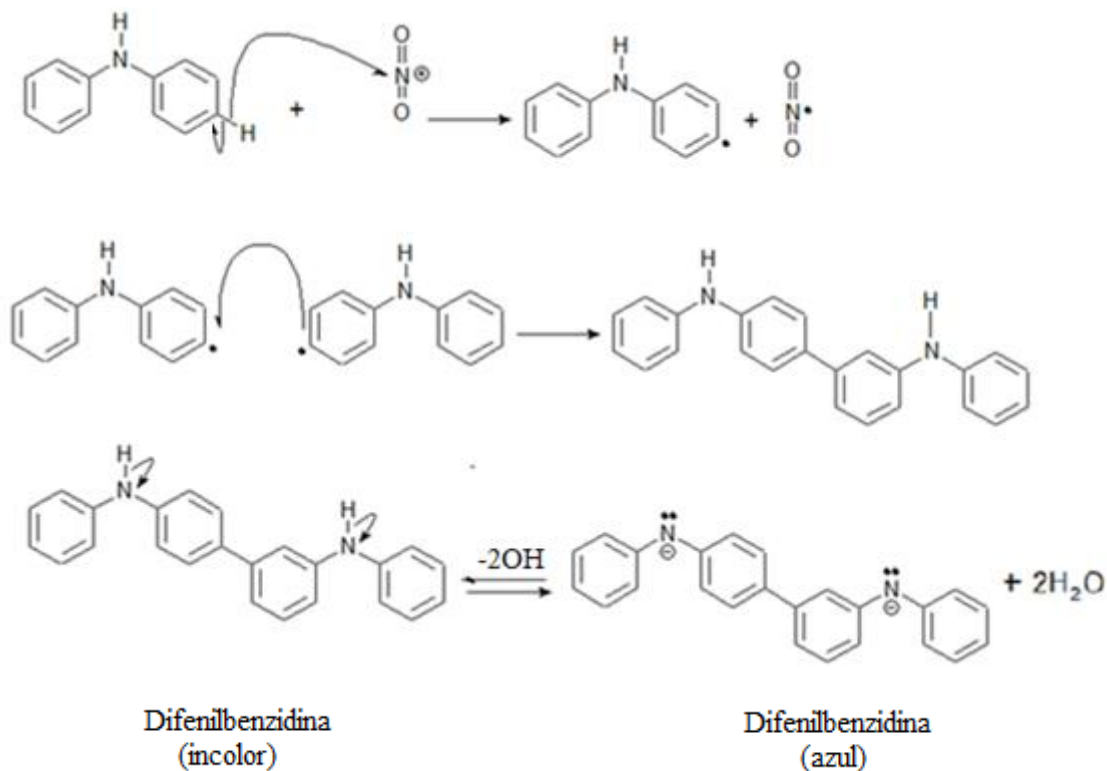


Figura 24 – Mecanismo presente no Processo de Iturrioz.

Porém, esta reação não é específica para nitratos e nitritos, já que outros agentes oxidantes tais como cloratos, dicromatos, iodatos, bromatos, permanganato e metais de maior potencial de oxidação podem reagir e levar a resultados "falsos positivos". Além disso, já foram relatados experimentos onde uma pessoa disparou uma arma de fogo e, mesmo não lavando as mãos posteriormente, os resultados apresentados foram negativos para nitrato ou nitrito (MURAY, 2001).

Além de ser inespecífica para nitratos, não é possível determinar a origem de tal elemento na amostra analisada. O nitrato está presente também em substâncias manipuladas e que não tem relação com a pólvora, como fertilizantes, cigarro, urina, fogos de artifício, alimentos, medicamentos ou cosméticos (CAMPOS, 1998; TRIMPE, 2006).

Assim, em 1968, foi realizada em Paris uma Conferência Internacional de Polícia, onde se decidiu não mais utilizar o Processo de Iturrioz como técnica para análise de resíduos de tiro (CAMPOS, 1998).

2.3.2. Teste de Griess

Com a utilização das mesmas técnicas de amostragem do método anterior, temos a obtenção de um molde de parafina. Porém, este método faz uso do reagente de Griess para análise de nitratos e nitritos por meio de reações colorimétricas.

O teste de Griess foi descrito por Peter Griess em 1964 e utiliza como reagente uma solução contendo α -naftilamina e ácido sulfanídrico em ácido acético. O ácido sulfanídrico reage com o ácido nitroso para produzir um íon diazônio que, ao ser atacado pela α -naftilamina, gera um azo-composto de coloração vermelha, conforme evidenciado na Figura 25 (MURAY, 2001).

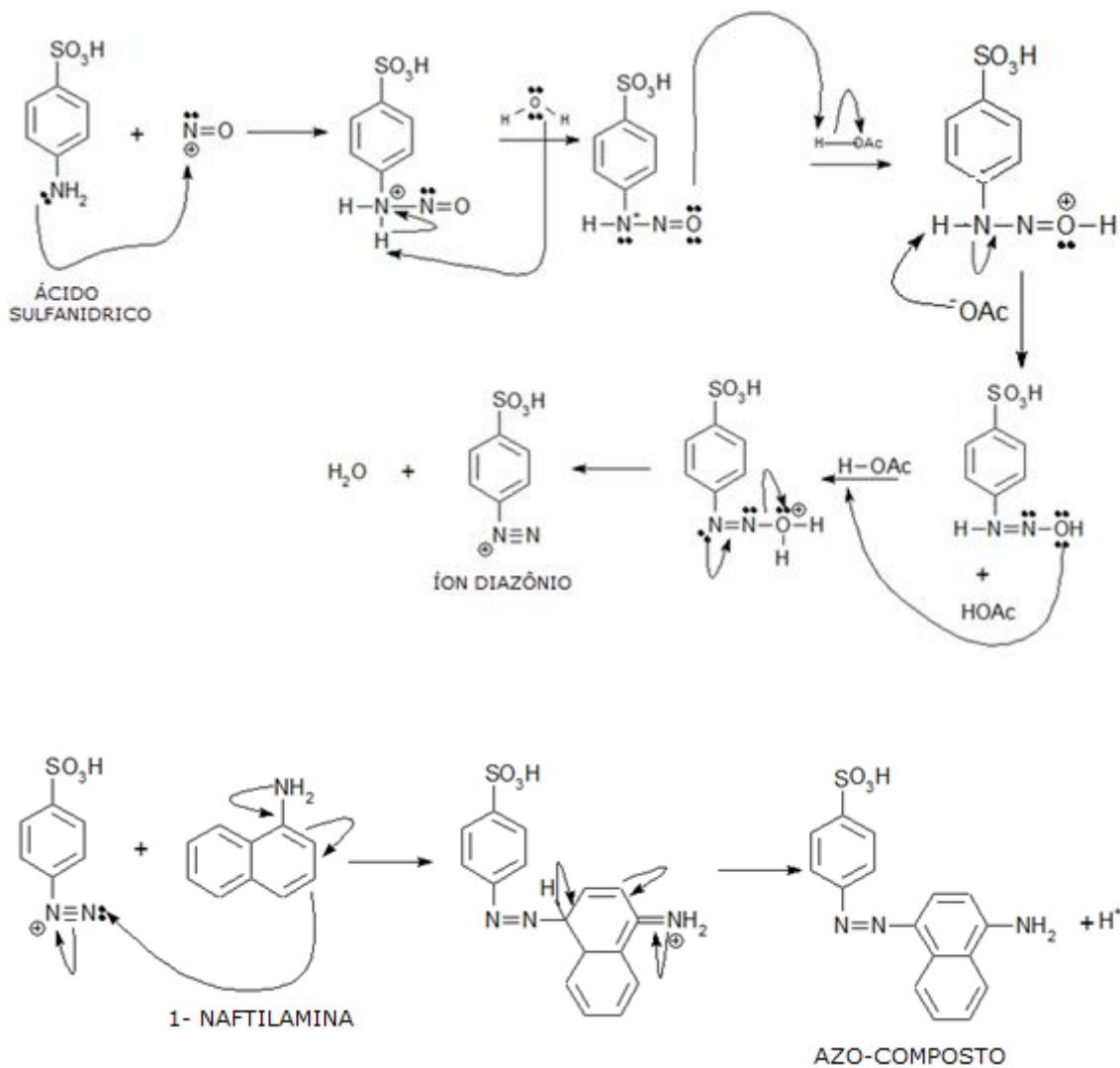


Figura 25 – Mecanismo envolvido no Teste de Griess.

O presente método é limitado, pois o reagente utilizado é inespecífico para nitratos e nitritos e apresenta poder cancerígeno (MURAY, 2001).

2.3.3. Teste do Rodizonato de Sódio

Dentre os componentes existentes no resíduo, existe a possibilidade de detectar íons ou fragmentos de chumbo nas mãos do responsável por disparar uma arma de fogo, mesmo quando este se apresenta em baixas concentrações. Em 1942, verificou-se que o sal de sódio do ácido rodizônico era válido para detecção de chumbo e apresentava sensibilidade equivalente à $0,1 \times 10^{-6} \text{g}$. Assim, o teste com rodizonato de sódio começou a

ser utilizado em criminalística no final da década de 60 (ANDREOLA, 2011, CAMPOS, 1998).

O chumbo é utilizado como referência na análise devido à maior quantidade em relação à outros componentes e pelo fato de sua análise qualitativa por meio de técnicas colorimétricas durar apenas um minuto. (OLIVEIRA, 2006).

Além disso, o teste rodizonato de sódio apresenta custo relativamente baixo (cerca de R\$5,00 cada análise).

Tal metal pode ser proveniente do agente detonador, da carga da espoleta, onde são originalmente encontrados na forma de trinitroresorcinato de chumbo e estifinato de chumbo, respectivamente, ou mesmo do atrito do projétil com o cano da arma (OLIVEIRA, 2006).

Exames deste tipo são realizados coletando-se amostras das mãos de um suspeito, ou demais locais onde se pretende identificar a presença de chumbo (orelha e nariz), com a utilização de fitas adesivas do tipo esparadrapo, no qual as partículas GSR são aderidas. Estas fitas são cortadas em tiras e, após entrar em contato com o local possivelmente contaminado, são aderidas em um papel de filtro que deve ser encaminhado ao laboratório de análise forense. Em seguida borrifa-se uma solução de rodizonato de sódio a 0,1% (m/v), associada à uma solução tamponada com ácido tartárico e bitartarato de sódio de pH igual à 2,8. A solução tampão faz com que o chumbo metálico presente seja oxidado, tornando possível a reação com o rodizonato. A ocorrência de uma reação química com chumbo indica a formação do complexo de coloração vermelha, conforme evidenciado na Figura 26 (CRQ SP, 2008; OLIVEIRA, 2006).

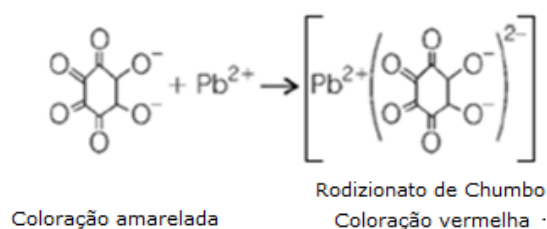


Figura 26 – Reação de formação do rodizonato de chumbo.

FONTE: OLIVEIRA (2006).

Estudos realizados pela perita criminal Regina Branco, em conjunto com o Grupo de Ações Táticas Especiais (GATE), afirmam que a contaminação das munições por óxido de ferro utilizado na recarga clandestina de cartuchos pode influenciar o resultado dos testes. Com a presença do óxido de ferro, o resultado da reação apresenta coloração azul, o que torna as análises inconclusivas durante o trabalho de perícia (CRQ SP, 2008).

Apesar de ser específico para o elemento químico chumbo, percebemos que tal metal pode ter origem diversa, devido sua presença no meio ambiente e em atividades profissionais que envolvem materiais que o contém. E, praticamente em todos os compostos apresenta número de oxidação igual a +2, o mesmo detectado pela reação com rodizonato de sódio. (CAMPOS, 1998).

Apesar de dados coletados em 2005 afirmarem que a maioria das unidades policiais do Brasil empregava testes residuográficos por meio do teste do rodizonato de sódio, atualmente não se considera o resultado colorimétrico como relevante, já que falha com prova científica no momento em que não fornece informações sobre os demais elementos contidos na amostra (BATISTA, 2010; PINTO & MARTINY, 2005).

Além disso, o método apresenta não apresenta sensibilidade adequada para ser aceito como prova única durante uma investigação criminal. Vários experimentos realizados pela Polícia Civil de Minas Gerais após disparos de armas de fogo por policiais em ambientes e condições de análise simuladas forneceram resultados negativos frente à reação colorimétrica. A Polícia Civil afirma que a grande maioria dos exames residuográficos que emprega rodizonato de sódio fornece resultados negativos.

Outra falha da técnica é a existência de munições isentas de chumbo fabricadas pela CBC, conhecidos como *clean-range*. Nestes cartuchos a mistura iniciadora da espoleta não possui chumbo, bário e antinônio. Esta mistura fabricada até 2002, era composta por diazol (Figura 27), nitrato de estrôncio, pólvora e tetrazeno. Após 2002, começaram a apresentar em sua composição tetrazeno, nitrocelulose, nitrato de potássio, alumínio e sílica (CHEMELLO, 2007; PINTO, 2005).

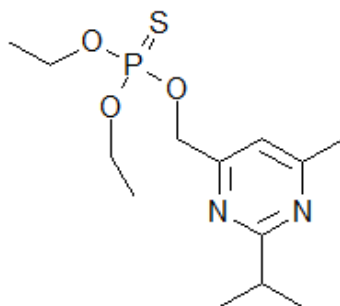


Figura 27 – Fórmula estrutural do diazol.

FONTE: CHEMEXPER (2011).

As munições *clean-range* são consideradas munições ambientais e já são comercializadas em vários países. Apesar de serem fabricadas pela CBC no Brasil, 100% são exportadas para outros países. Porém, para controlar as dificuldades de análise de tais munições deve-se levar em conta a inserção de substâncias que não são encontradas facilmente no ambiente e que não causem prejuízos ambientais (PINTO, 2005).

2.3.4. Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica ou *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) é utilizada como técnica de análise de GSR desde a década de 70, com um custo intermediário (cerca de R\$50,00 cada análise) e com alta sensibilidade para identificação de bário e antimônio, além de ser capaz de identificar o chumbo presente (REIS *et al*, 2005).

Segundo Skoog (2002), na espectrometria de absorção atômica a amostra é convertida em spray pelo nebulizador e, assim, passa para uma etapa de dessolvatação, evaporação do solvente. Em sequência, os elementos presentes na amostra são convertidos em átomos gasosos ou íons elementares por um processo chamado de atomização. Esses atomizadores podem ser chamados de plasmas, misturas gasosas eletricamente condutoras que contém significativa concentração de cátions e ânions que podem absorver energia suficiente para manter a temperatura adequada. O instrumento utilizado inclui ainda uma fonte de radiação, um suporte para amostra, um seletor de comprimento de onda, um detector e um

processador de sinais. Uma observação importante é que, nessa técnica o suporte para amostra é a célula de atomização que contém a amostra gasosa na forma elementar (Figura 28).

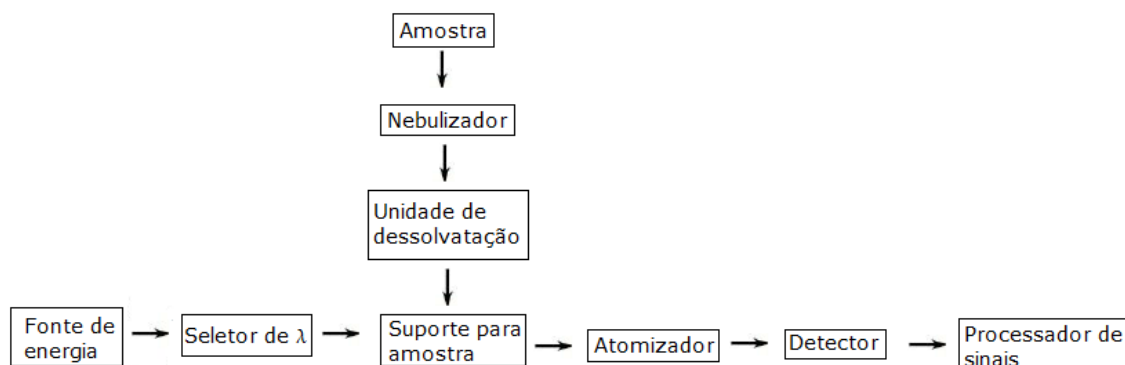


Figura 28 - Esquema de funcionamento do espectrômetro de absorção atômica

FONTE: SKOOG (2002) modificado

Os átomos dos metais presentes na amostra de GSR são capazes de absorver energia proveniente da fonte de radiação em um determinado comprimento de onda e a quantidade de luz absorvida é proporcional à quantidade de analito presente segundo a Lei de Beer (MENDHAM *et al*, 2002).

O resultado da análise consiste na construção de uma curva de calibração com soluções contendo chumbo, bário e antimônio com concentrações conhecidas e interpolação dos resultados da amostra analisada. Assim, trata-se de uma técnica destrutível e monoelementar, onde as curvas de calibração são construídas separadamente. (SCHWOEBLE, 2000).

A eficiência da análise depende da etapa de introdução da amostra onde se deve levar em conta o estado físico, composição das partículas e disponibilidade do analito na matriz da amostra. Por isso, há grande preocupação na coleta de GSR das mãos de um suspeito e preparo da amostra (REIS *et al*, 2005; SKOOG, 2002).

As amostras são geralmente coletadas com *swabs*, um instrumento de amostragem composto por haste flexível coberta por algodão em uma de suas extremidades. O algodão presente é livre de contaminações (Figura 29).

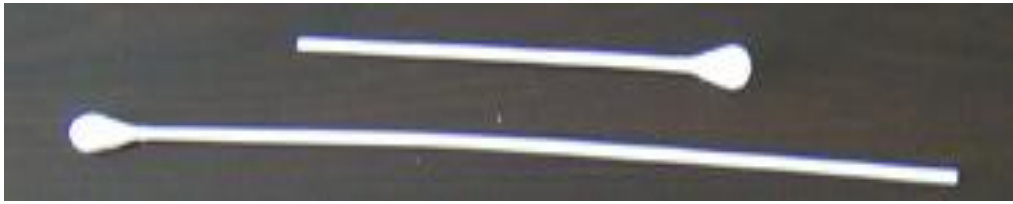


Figura 29 - Swab
FONTE: ECVV (2011)

Nesta etapa utiliza-se swabs umedecidos com solução de ácido nítrico 5% (m/v). Porém, esse método de coleta não produz uma extração completa do chumbo presente, chegando a apenas 60 ou 70% do total (MURAY, 2001).

Apesar do aumento de sensibilidade frente aos métodos anteriores, deve-se levar em conta o preço do aparelho e o aumento do tempo requerido para cada análise (SKOOG, 2002).

Nas análises com a utilização de forno de grafite deve-se controlar a temperatura para que a matéria orgânica presente não seja um interferente. Para que tal fato aconteça, e simultaneamente a temperatura de pirólise do metal chumbo não seja alcançada, recorre-se à adição de modificadores químicos, como a mistura de paládio/magnésio, tungstênio/ródio, rutênio ou irídio. Esses modificadores tem o intuito de auxiliar a otimização da temperatura de atomização, aumentando a estabilidade térmica do chumbo presente. Uma desvantagem da utilização desses aditivos trata-se do aumento do preço para realização de cada análise.

2.3.5. Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas é um método de detecção altamente sensível e que apresenta resultados favoráveis na análise de explosivos e resíduos de explosivos em geral. É utilizada como ferramenta de análise pelo fato de fornecer informações qualitativas e quantitativas multielementares, além de indicar a presença de isótopos, permitindo uma análise rápida e eficaz da composição inorgânica em resíduos de disparos (REIS *et al*, 2005; MURAY, 2001).

Para análise de GSR utiliza-se Espectrometria de Massas Acoplada a Plasma Indutivo ou Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS), que envolve uma mistura de átomos, elétrons e íons a uma temperatura muito elevada, conhecida como plasma. Íons gasosos produzidos no plasma são introduzidos no espectrômetro de massa. O principal espectrômetro é do tipo quadrupolo, que se baseia na combinação de voltagens e radiofrequências adequadas de modo a permitir a passagem dos íons com uma determinada razão massa/carga. Assim, os íons selecionados atingem a superfície do detector gerando um sinal eletrônico mensurável, conforme esquema da Figura 30 (JULIANO, 20011; MEURER, 2003; REIS, 2005).

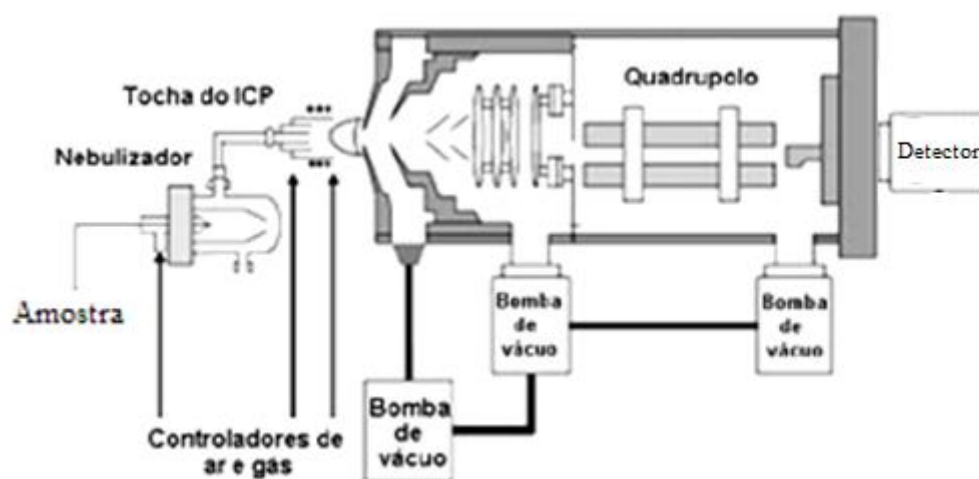


Figura 30 - Esquema de funcionamento de um espectrômetro de massas (ICP-MS).

FONTE: JULIANO (2011) modificado.

Estudos realizados por REIS *et al* (2004) comprovaram a eficiência da técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma induzido. A coleta das amostras foi realizada nos pontos de maior probabilidade de deposição de resíduos sobre as mãos do suspeito sendo elas palma, dorso, pinça-palmar e pinça-dorsal, com a utilização de *swabs* umedecidos com solução diluída de EDTA a 2%. A extremidade do *swab* contendo GSR foi colocada dentro de um recipiente de plástico adequado e submetido a banho ultrassônico a 25 kHz, na presença de 2 mL de solução de ácido nítrico 10% (v/v) a fim de favorecer a dissolução do resíduo coletado. A análise das amostras foi feita com espectrômetro de massas e o resultado foi expresso a partir da comparação da curva analítica apresentada pelas

amostras e pelos padrões de diversas concentrações de chumbo, bário ou antimônio. O limite de detecção observado experimentalmente foi $0,045\text{mgL}^{-1}$ para antimônio, $0,507\text{mgL}^{-1}$ para bário e $0,117\text{mgL}^{-1}$ para chumbo e a quantidade desses três elementos químicos presentes em amostras coletadas após disparo com arma de fogo foram mais elevadas quando provenientes da pinça-dorsal das mãos do atirador, sendo $0,108\text{mgL}^{-1}$ para antimônio, $0,371\text{mgL}^{-1}$ para bário e $7,252\text{mgL}^{-1}$ para chumbo. O espectrômetro de massas pode estar associado à outra técnica de análise devido à sensibilidade da técnica, usualmente cromatografia gasosa ou líquida. Nessas condições, pequenas quantidades de amostras são eluídas, as misturas complexas já estão separadas em alíquotas mais simples, a análise quantitativa dos elementos torna-se possível e os resultados são expressos em ppm.

2.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

Estudos relacionados à análise de GSR por meio de microscopia eletrônica de varredura foram realizados na Alemanha e difundidos nos Estados Unidos nos anos 60 e hoje já possui grande aceitação mundial (PINTO, 2005).

Quando se executa a coleta e análise a partir de procedimentos padrões, como já é realizado em vários países, a identificação de apenas uma partícula de $0,002$ milímetros de diâmetro já é prova suficiente para que a amostra seja considerada com resíduo de disparo com arma de fogo (LENHARO, 2005).

Porém, quando há somente uma partícula de resíduo encontrada, a única técnica possível é a que envolve microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, trata-se de uma técnica não destrutiva, onde os posteriores questionamentos do resultado podem ser avaliados com a mesma amostra (NIEMÖHNER, 2005).

A microscopia eletrônica fornece informações morfológicas e topográficas sobre a superfície de uma amostra sólida, que é exposta a um feixe de elétrons finamente focalizados. O rastreamento é feito com um padrão de varredura semelhante ao usado em um tubo de raios catódicos, no qual um

feixe de elétrons é deslocado sobre uma superfície em linha reta, retornando a posição inicial por meio de uma bobina (deslocamento no eixo x). Neste instante, outra bobina move o feixe para baixo (deslocamento no eixo y) e a primeira bobina move-se novamente em linha reta. Esse processo é repetido inúmeras vezes até que a área desejada tenha sido analisada completamente. Vários tipos de sinais são produzidos durante o processo, sendo os principais deles os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os raios X (Figura 31) (SKOOG, 2002).

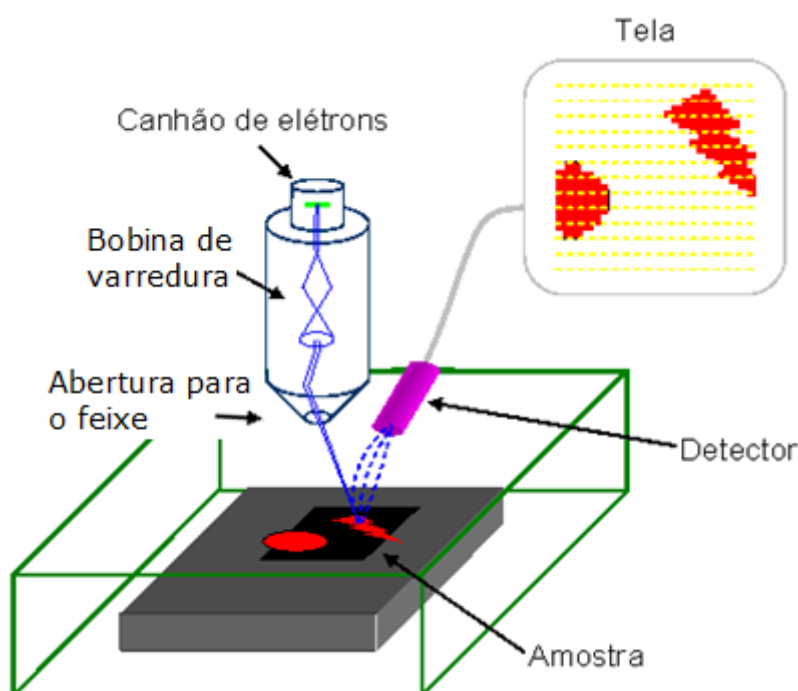


Figura 31 - Esquema de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura.

FONTE: ASPEX CORPORATION (2011) modificado.

Os elétrons secundários possuem alta resolução e promovem a visualização topográfica da superfície. Os elétrons retroespalhados fornecem informações sobre a composição ou variação no número atômico presente. E os raios X emitidos permitem a obtenção de informações qualitativas ou semiquantitativas da composição da amostra no local onde o feixe está incidindo (PINTO & MARTINY, 2005).

As condições de análise implicam coleta da amostra com *swab* ou *stubs*, onde os últimos são instrumentos apropriados para extração de amostras ou resíduos das mãos de um suspeito (Figura 32). No momento da amostragem o instrumento utilizado não deve entrar em contato com as

mãos do suspeito por mais de uma vez, isso evita que partículas GSR sejam transferidas do swab ou stub novamente para o local contaminado (PINTO, 2005).



(a)



(b)

Figura 32 - a) Stubs b) Coleta de GSR com utilização de stubs.

FONTE: REID (2010).

A análise utilizando MEV inclui a aplicação de 25 keV, 10 milímetros de distância de trabalho, tamanho de feixe de 5nm e, dependendo do aparelho, pode-se optar por busca automatizada ou manual (PINTO, 2005).

Uma combinação entre a MEV e os detectores de sinais por meio de raios X, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), é o melhor método que pode ser aplicado em análise forense e é utilizado nos laboratórios do Instituto de Criminalística de São Paulo como fonte de confirmação dos testes realizados com rodizonato de sódio, pois apresenta como vantagem a possibilidade de se obter o mapa composicional e informações morfológicas da superfície observada de forma simultânea. Uma análise demora apenas 100 segundos para fornecer a composição química da amostra (PINTO, 2005; PINTO & MARTINY, 2005; REIS, 2005).

O funcionamento dos detectores EDS baseia-se no fato do elétron proveniente do canhão de elétrons do microscópio eletrônico incidir sobre uma amostra e arrancar elétrons existentes nas camadas mais internas da eletrosfera de um dos átomos presentes, fazendo com que elétrons do mesmo átomo, porém de camadas mais afastadas do núcleo, migrem para camada de onde o átomo foi retirado para garantir estabilidade atômica. É esta transição que emite radiação com comprimento de onda na faixa dos raios-X captada pelo aparelho, gerando um espectro contendo informações qualitativas e quantitativas da amostra (Figura 33).

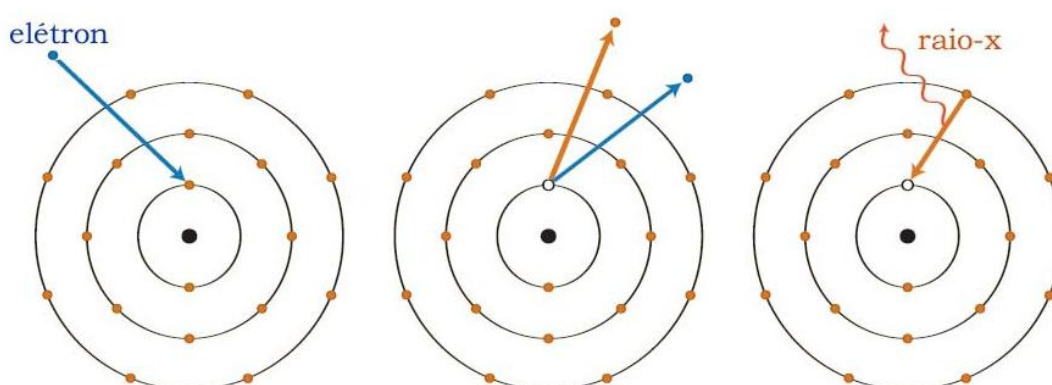


Figura 33 - Princípio de formação de raios-X a partir da interação dos elétrons na amostra.

FONTE: JOHLL (2006) citado por CHEMELLO (2007).

Análises de resíduos de disparo provenientes de submetralhadora ou fuzil e análise por meio do MEV detectaram partículas GSR de características típicas e, em menor quantidade, partículas atípicas, irregulares, angulosas, nodulares, aplainadas ou floculadas com diâmetro superior a 30 μ m, contendo ainda sódio, cloro e potássio, considerados elementos contaminantes oriundos do suor do atirador. E que, em outras análises poderiam ser confundidos com resíduos provenientes do meio ambiente ou que tenham relação com a profissão do suspeito (ABEL, 2005; GAROFANO *et al*, 1999).

A desvantagem do uso do MEV é que, em equipamentos mais antigos a análise pode ser um pouco mais demorada, cerca de 4 a 5 horas, quando o instrumento não possui busca automatizada (PINTO & MARTINY, 2005).

No caso das munições *clean-range*, com a utilização de MEV/EDS não é possível a detecção das partículas GSR, pois, além da composição, a morfologia das partículas também é diferenciada sendo, na maioria das vezes, irregular (PINTO, 2005).

3. CONCLUSÕES

Os exames residuográficos fornecem elementos e resultados essenciais na formulação de laudos de defesa e acusação e podem auxiliar o sistema judiciário na averiguação de uma investigação criminal. Assim, devem-se basear em técnicas científicas que forneçam resultados satisfatórios e com a menor margem de erro possível, para que não haja falso julgamento de um suspeito.

Alguns cuidados devem ser tomados em relação à coleta das amostras, onde os peritos criminais envolvidos não devem tocar diretamente a mão do suspeito e nem o kit utilizado na coleta. A amostragem deve ser feita com a maior brevidade possível e, quando o suspeito necessitar de ser transportado, uma alternativa cabível é proteger as mãos do mesmo com a utilização de um saco plástico.

Quando se estuda as mãos e regiões anatômicas de um suspeito de ter disparado tiros contra a polícia durante um tiroteio temos uma situação onde a análise é ainda mais complexa e, na maioria das vezes, inconclusivas, já que os GSR podem ser deslocados das mãos do policial para as mãos de pessoas inocente e vice-versa, mascarando os resultados obtidos.

É importante ressaltar que se deve, cada vez mais, considerar e estudar a existência e comercialização legal de munições sem chumbo. Nenhuma técnica existente é capaz de avaliar e fornecer laudos conclusivos a respeito de análise de tais munições. O avanço das técnicas de análise de resíduos deve evoluir juntamente com as melhorias observadas na confecção das munições.

Uma saída interessante seria a inserção de marcadores químicos menos comuns ao meio ambiente e que facilitariam a identificação dos resíduos. Isto não leva em conta a existência de munições clandestinas, mas a porcentagem de laudos conclusivos seria elevada consideravelmente.

As análises por meio de testes de detecção de nitratos descritos durante o trabalho, Teste de Iturrioz e Teste de Griess, não devem ser utilizadas como prova científica única, já que não são específicas e podem apresentar

resultados positivos frente a outros agentes oxidantes. O mesmo pode-se concluir dos testes que indicam a presença de certos metais e nada afirmam sobre sua morfologia, como o Teste do Rodizonato de Sódio, Espectrometria de Absorção Atômica e Espectrometria de Massas.

Porém, os exames residuográficos, mesmo quando realizados com microscopia eletrônica de varredura, que atualmente é considerada como a melhor técnica para análise de GSR, não consegue garantir a autoria de um disparo devido às limitações existentes.

Assim, eles não devem ser utilizados como prova única, eles deverão fazer parte de um processo de investigação na forma de laudos e podem atuar junto com instrumentos complementares, como a comparação da digital deixada na arma ou técnicas de confronto microbalístico, onde ocorre a identificação do projétil por meio de marcas macroscópicas e micro-estriamentos específicos de cada arma.

Quando o exame for realizado envolvendo técnicas destrutivas de amostras, deve-se pelo menos, fotografar os resultados obtidos e anexá-los ao processo de investigação.

Por fim, destaca-se que o trabalho alcançou o objetivo inicial, já que apresenta e descreve as técnicas utilizadas nos exames residuográficos. Além de evidenciar as vantagens e as limitações de cada método.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, L; SANTOS, M. S; DICK, L. F. P. **Análise da dispersão de resíduos de tiro de submetralhadora e fuzil automático leve coletados diretamente do corpo do atirador.** Revista Perícia Federal, ano VI, n.22. Associação Nacional dos Peritos Criminais Federais, set./dez. 2005.

ANDREOLA, S *et al.* **Forensic Applications of Sodium Rhodizonate and Hydrochloric Acid: A New Histological Technique for Detection of Gunshot Residues.** Journal of Forensic Sciences (Blackwell Publishing Limited), v.56, n.3, mai.2011.

ARAÚJO, E. P; BARBOSA, A. C. P; JUNIOR, A. S. V. **Aplicação da Termogravimetria ao Estudo da Estabilidade Química de Propelentes do tipo Base Simples – uma Abordagem Cinética.** Trabalho publicado no XI Encontro da SBQ. Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro, out. 2007.

ASPEX CORPORATION. Princípios da Microscopia Eletrônica de Varredura. Disponível em: <<http://www.aspexcorp.com>>. Acesso em 06 jun. 2011.

BATISTA, A. L. C, Estudo da detecção de resíduos de tiro utilizando a técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV. Monografia apresentada no Curso de Especialização em Perícia Criminal. Faculdade Câmara Cascudo. Rio Grande do Norte, 2010.

BEATO FILHO, C. C. *et al.* Conglomerados de homicídios e o tráfico de drogas em Belo Horizonte de 1995 a 1999. Minas Gerais, 2001.

BIEDERMANN, A; BOZZA, S; TARONI, F. **Probabilistic evidential assessment of gunshot residue particle evidence (Part II): Bayesian parameter estimation for experimental count data.** Forensic Science International, v.206, p.103-110, mar. 2011.

BRASIL, Decreto nº 3.655 de 20 de novembro de 2000, que dá nova redação ao Regulamento para a Fiscalização de Produtos Controlados (R-105). Brasília, 2000.

BRUNO, C *et al.* Gunshot residue: **Further studies on particles of environmental and occupation origin**. Forensic Science International, v.143, jun. 2004.

CAMEO CHEMICALS – Disponível em:

<<http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/11731#section5>>. Acesso em: 04 mai. 2011.

CAMPO, E. R. A. Exame e levantamento técnico pericial de locais de interesse à justiça criminal: abordagem descritiva e crítica. Dissertação de mestrado: Faculdade de Direito da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

CAMPOS, A. A. Ensaio resíduo gráfico utilizados na identificação do autor de disparo de arma de fogo. Monografia para Curso Superior de Polícia. Academia de Polícia Civil do Distrito Federal. Brasília, 1998.

CARDOSO, A. S *et al.* **Um espectômetro de massas de tempo-de-vôo para o estudo da ionização de amostras gasosas por elétrons rápidos (0,5 – 1,0 KEV)**. Revista Química Nova vol.24 n.3. São Paulo, mai/jun 2001.

CBC - Companhia Brasileira de Cartuchos. Disponível em:

<<http://www.cbc.com.br/armas>>. Acesso em: 14 dez. 2010.

CECCHETTO, G. **Estimation of the firing distance through micro-CT analysis of gunshot wounds**. International Journal of Legal Medicine, v. 125, mar. 2011

CHEMELLO, E. Ciência Forense: balística. Revista Química Virtual, 2007.

CHEMEXPER – Catalog of Chemicals Suppliers, Physical Characteristics and Search Engine. Disponível em:

<<http://www.chemexper.com/chemicals/supplier/cas/119-75-5.html>>.

Acesso em: 05 mai. 2011.

CLUBE DE TIRO BARRA BONITA – Disponível em

<www.clubedetirobarrabonita.com.br>. Acesso em: 06 mai. 2011.

CLUBE ORION DE TIRO ASSOCIAÇÃO DESPORTIVA – Disponível em: <http://www.clubeorion.com.br/images/pictures/leis/Cartilha_Armamento_Tiro.pdf>. Acesso em: 06 mai. 2011.

CRQ SP – Conselho Regional de Química. A química que desvenda crimes. Jornal do Conselho Regional de Química da IV região (SP), ano 17, nº93, set./out. 2008.

DALBY, O. **Analysis of Gunshot Residue and Associated Materials - a Review. Journal of Forensic Sciences**, v.55. Base de dados Wiley Online Library, 2010.

ECVV. Disponível em <<http://www.ecvv.com/product/134067.html>>. Acesso em: 01 jul. 2011.

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY. Disponível em: <<http://environmentalchemistry.com/yogi/chemicals/cn/Benzidine.html>>. Acesso em: 14 dez. 2010.

GAROFANO, L *et al.* **Gunshot residue further studies on particles of environment and occupation origin.** Forensic Science International, v.103, jul. 1999.

GUIDE CHEM – Chemical Trading Guide. Disponível em: <<http://www.guidechem.com/dictionary/82-73-5.html>>. Acesso em 14 dez. 2010.

HARRIS, W. "How Mass Spectrometry Works". Disponível em: <<http://science.howstuffworks.com/mass-spectrometry.htm>>. Acesso em: 06 jun. 2011.

HORTOLA, P. **SEM Analysis of Red Blood Cells in Aged Human Bloodstains.** Forensic Science International, v.55, p. 139, 1992.

INGO, G.M et al. Thermochemica Acta 418. 2004 apud MARTINY, A. et AL. **Estudo preliminar por MEV e microanálise por raios-x de partículas do tipo GSR oriundas de pastilhas de freio nacionais.** Revista Perícia Federal, Ano VI, n.22, Associação Nacional dos Peritos Criminais Federais, set./dez. 2005.

JOHLL, M. E. Investigating chemistry. First Edition, W.H. Freeman, 2006
apud CHEMELLO, E. Ciência Forense: balística. Revista Química Virtual,
2007.

JULIANO, V. F. Introdução aos métodos eletroanalíticos III. Disponível em:
<http://zeus.qui.ufmg.br/~valmir/Espectroanalitica%20-%20Emissao%20Atomica.pdf>>. Acesso em: 02 jul. 2011.

LENHARO, S. L. R. **Em busca da normatização para a coleta e análise de disparos.** Revista Perícia Federal, ano VI, n 22, p.7, Brasília, set./dez. 2005.

LUCENA, M. E. A importância da prova pericial no combate ao crime: Confronto balístico como meio de prova. Trabalho apresentado no Curso Especial de Polícia. Academia de Polícia Civil do Distrito Federal, Brasília, 2009.

MARTINY, A *et al.* **Estudo preliminar por MEV e microanálise por raios-x de partículas do tipo GSR oriundas de pastilhas de freio nacionais.** Revista Perícia Federal, ano VI, n.22, Associação Nacional dos Peritos Criminais Federais, set./dez. 2005.

MENDHAM, J. *et al.* Vogel: Análise Química Quantitativa. Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 2002.

MEURER, E. C. Técnicas modernas em espectrometria de massas: aplicações analíticas e no estudo de reações íon/molécula na fase gasosa. Universidade Estadual de Campinas, 2003.

MERCK CHEMICALS. Disponível em:
<<http://www.merck-chemicals.com/brazil/n-n-difenilbenzidina>>. Acesso em: 11 mai. 2011.

MORITA, T; ASSUMPÇÃO, R. M. V. Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação. Edgard Blücher, São Paulo, 1972.

MURAY, C. **Gunshot Residue: Characterization and Analysis of Physical Evidence.** Journal Croation Medical, v. 42, p. 229, 2001.

NENEVÊ, C. *et al.* Efeitos dos acessórios nas características dos disparos de arma de fogo. Monografia defendida na Academia de Polícia Civil do Distrito Federal, Brasília, 1998.

NIEMÖHNER, L. Revista Perícia Federal, ano VI, n.22, Associação Nacional dos Peritos Criminais Federais, set./dez. 2005.

OLIVEIRA, M. F. **Química Forense: a utilização da química na pesquisa de vestígios de crime.** Química Nova na Escola, n.24, nov.2006.

PEDROZA, P. C. P. F. Calibre. Revista Perícia Federal, ano IV, n.15, p.26-28, Brasília set./out. 2003.

PINTO, A. L; OLIVEIRA, A. G. MARTINY, A. **Análise de resíduos de tiro oriundos de munição sem chumbo por MEV/EDS.** Revista Perícia Federal, ano VI, n.22, Associação Nacional dos Peritos Criminais Federais, set./dez. 2005.

PINTO, A. L & MARTINY, A. **Implantação de uma rede de microscopia eletrônica para análise de provas periciais.** Revista Perícia Federal, ano VI, n. 22, Associação Nacional dos Peritos Criminais Federais, set./dez. 2005.

RABELO, E. Introdução à Balística Forense, 3ª Ed. Afiliada, Porto Alegre, 1995 apud CAMPOS, A. A. Ensaio residuográfico utilizados na identificação do autor de disparo de arma de fogo. Monografia para Curso Superior de Polícia. Academia de Polícia Civil do Distrito Federal. Brasília, 1998.

REID, L. Stubs or Swabs: A Comparison of Gunshot Residue Collection Techniques. University of Reading, 2010.

REIS, E. L. T *et al.* **Identificação de resíduos de disparos de armas de fogo por meio da técnica de espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo.** Química Nova, v. 27, n.3, p. 409-413, 2005.

ROMOLO, F. S; MARGOT, P. Forensic Science International, v.119, p.195-211, 2001

SATO, E. M. **O que é e como funciona o confronto microbalístico.** Revista Perícia Federal, ano IV, n. 15, p.26-28, Brasília, set./out. 2003.

SCHWOEBLE, A.J. EXLINE, D.L. Current methods in forensic gunshot: residue analysis. CRC Press. New York, 2000.

SIM - Sistema de Informações sobre Mortalidade. Disponível em: <sim/datasus/MS>. Acesso em: 14 mar. 2011.

SINARM - Sistema Nacional de Armas. Disponível em: <<http://www.dpf.gov.br/servicos/armas>>. Acesso em: 05 mai. 2011.

SKOOG, D. A; HOLLER, F.J; NIEMAN, T.A; trad. CARACELLI, I ET AL. Princípios de análise instrumental – 5ª ed – Bookmam, Porto Alegre, 2002..

TORRES SOBRINHO, C. Controle e fiscalização de armas de fogo. Trabalho apresentado para a conclusão do V Curso de Superior de Polícia. Brasília, 1991.

TRIMPE, M. A. **Gunshot residue of the FBI Laboratory**. Forensic Science International, v.8, n.3, jul. 2006.

WAISELFISZ, J. J. Mapa da violência 2010. Anatomia dos Homicídios no Brasil. Instituto Sangari, São Paulo, 2010.

WAISELFISZ, J. J. Mortes Matadas por Armas de Fogo no Brasil - 1979/2003. UNESCO, Brasília, 2005.